

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75462

(P2002-75462A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl.⁷

H 01 M 10/44

4/58

10/40

識別記号

F I

H 01 M 10/44

4/58

10/40

テ-マコード(参考)

P 5 H 0 2 9

5 H 0 3 0

Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願2000-266410(P2000-266410)

(22) 出願日

平成12年9月4日 (2000.9.4)

(出願人による申告) 国等の委託研究成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 (新型電池電力貯蔵システム開発) 再委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 592199320

松下電池工業株式会社

大阪府守口市松下町1番1号

(72) 発明者 古結 康隆

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72) 発明者 尾崎 義幸

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(74) 代理人 100080827

弁理士 石原 勝

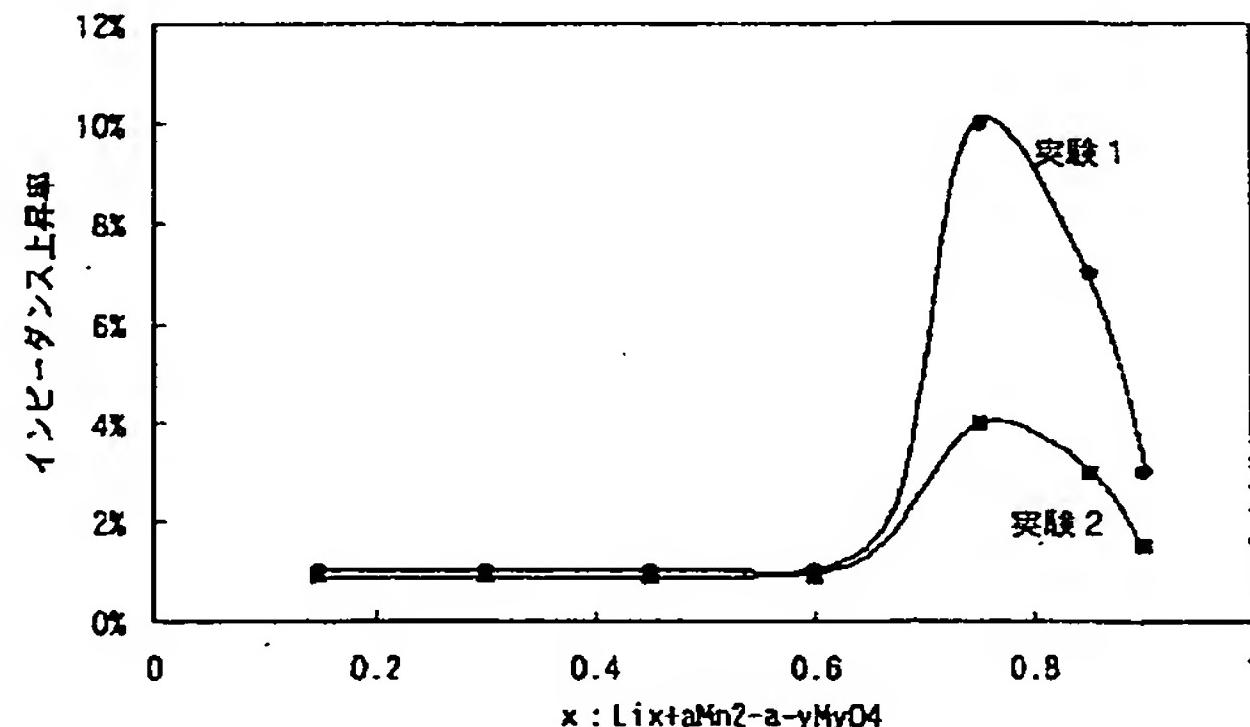
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の充放電制御方法

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池のサイクル特性、保存特性を向上させる充放電制御方法を提供する。

【解決手段】 一般式 $L_i^{1+a} Mn^{2-a-y} My O_4$ (Mはマンガン以外の金属元素または遷移金属元素から選ばれた一種または二種以上の元素 $0 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$) で示されるリチウムマンガン複合酸化物を活物質とする正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムを可逆的に吸蔵、放出する炭素材料を活物質とする負極とを備えた非水電解液二次電池の充放電制御方法において、 L_i の挿脱入による係数 x ($0 \leq x \leq 1$) を用いた一般式 $L_i^{x+a} Mn^{2-a-y} My O_4$ の x 値の範囲が $0 < x \leq 0.6$ となるように充放電制御を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $\text{Li}_{1+a} \text{Mn}_{2-a-y} \text{MyO}_4$ (Mはマンガン以外の金属元素または遷移金属元素から選ばれた一種または二種以上の元素、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、リチウム、リチウム合金またはリチウムを可逆的に吸蔵、放出する炭素材料を負極活物質とした非水電解液二次電池の充放電方法であって、 Li の挿脱入による係数x ($0 \leq x \leq 1$)を用いた一般式 $\text{Li}_{x+a} \text{Mn}_{2-a-y} \text{MyO}_4$ のx値の範囲が、 $0 < x \leq 0.6$ となるように充放電制御を行うことを特徴とする非水電解液二次電池の充放電制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池の充放電制御方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、その駆動用電源として、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する二次電池の開発が要望されている。非水電解液二次電池に用いる正極材料としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウムと3d軌道に電子を有する遷移金属との複合酸化物が知られている。特に、リチウムマンガン複合酸化物は他の酸化物と比べ低公害性、安価、安全性が高いという利点を有し、この観点から研究開発が盛んになってきている。

【0003】この研究開発では電池容量や安全性向上させる検討の他に、以下のような課題に対しても検討がなされている。電気自動車用途の非水電解液二次電池においては、小型民生機器と比べて過酷な環境試験が必要不可欠な要素となっており、例えば高温多湿での使用や保存、低温環境での使用を想定した試験等が必要となる。特に、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池においては、高温環境下に保存された非水電解液二次電池がその電池特性を劣化させるということが深刻な問題となっている。

【0004】劣化原因の一つは、マンガンイオンの溶出であり、この観点から正極活物質よりマンガンの溶出を抑制させるような材料の検討がなされてきた。例えば、特開平9-82360号公報においては、正極活物質の表面にリチウムイオン伝導性固体電解質層を形成させることでマンガンイオンの溶出を抑制させる手段が検討されている。また、特開平11-332115号公報においては、充電深度SOC (State Of Charge) の高い領域でのマンガンイオンの溶出量が多く劣化率が高いことから、充電深度SOC 50%以下で制御する方法も提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来技術では、低充電深度SOC領域で放置した場合に、電池のインピーダンスが上昇するという問題がある。特に、 $\text{Li}_{x+a} \text{Mn}_{2-a-y} \text{MyO}_4$ のx値の範囲が $x > 0.6$ となる充電深度SOCでの電池のインピーダンスの上昇率が高くなり、インピーダンスが上昇すると、電池の出力が減少するため、特に高出力用の電源に対して長期信頼性を確保することができないという問題があった。

【0006】本発明は、上記従来の問題点に鑑み、高温環境下で使用したり、長期間保存されたりした場合でも、インピーダンスの上昇を防ぐことができる非水電解液二次電池の充放電制御方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池の充放電制御方法は、一般式 $\text{Li}_{1+a} \text{Mn}_{2-a-y} \text{MyO}_4$ (Mはマンガン以外の金属元素または遷移金属元素から選ばれた一種または二種以上の元素、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、リチウム、リチウム合金またはリチウムを可逆的に吸蔵、放出する炭素材料を負極活物質とした非水電解液二次電池の充放電方法であって、 Li の挿脱入による係数x ($0 \leq x \leq 1$)を用いた一般式 $\text{Li}_{x+a} \text{Mn}_{2-a-y} \text{MyO}_4$ のx値の範囲が、 $0 < x \leq 0.6$ となるように充放電制御を行うものである。

【0008】これにより、上記一般式中のx値 $x > 0.6$ の範囲、特にx値が0.75付近で保存した場合に発生する電池のインピーダンス上昇を防ぐことができる。すなわち、上記リチウムマンガン複合酸化物は、そのx値の範囲が、 $x > 0.6$ においては結晶構造が不安定であり、充放電または保存によって結晶構造が壊れてしまうために、電池のインピーダンスが上昇するものと推定される。

【0009】詳しく説明すると、本発明にかかるリチウムマンガン複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+a} \text{Mn}_{2-a-y} \text{MyO}_4$ (Mはマンガン以外の金属元素または遷移金属元素から選ばれた一種または二種以上の元素、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)で示される。このように結晶構造中のマンガンの一部を金属元素または遷移金属元素で置換した化合物、例えば、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、鉄(Fe)などにより選ばれる一種以上の元素で置換した置換体においては、無置換体と比べて、上記の様に Li の挿脱入による係数xの範囲が $0 < x \leq 0.6$ であれば、電池のインピーダンスの上昇率を少なくできる。

【0010】 Li の挿脱入による係数xが $0 < x \leq 0.6$ となるように充放電を制御するためには、電池の設計

に応じて、初回の充放電による不可逆容量と、所定の満充電までの充電容量から x 値と電池のSOCの関係を把握して、必要なSOC範囲を求めればよい。さらに、SOCと電池電圧及び電流値との関係を把握し電圧及び電流検知からSOC制御する方法と、電池に入出する電流容量の計算値からSOCを制御する方法とが可能である。

【0011】

【発明の実施の形態】まず、本発明の一実施形態において用いる円筒形の非水電解液二次電池を図1を参照して説明する。図1において、1は負極で、人造黒鉛を主材料とし、これと結着剤PVDFとを重量比で100:9の割合で混合したものを銅箔の両面に塗着して乾燥し、圧延した後所定の大きさに切断したものである。2は負極1にスポット溶接したニッケル製の負極リードである。3は正極で、活物質であるLi_{1.1}Mn₂O₄に導電剤カーボンブラックと結着剤PVDFを重量比で100:3:4の割合で混合したものをアルミニウム箔の両面に塗着して乾燥し圧延後所定の大きさに切断したものである。4は正極3に超音波溶接したアルミ製の正極リードである。5はポリエチレン製の微多孔フィルムからなるセパレータで、負極1と正極3との間に介在させて渦巻き状に旋回することにより極板群を構成している。6は極板群の上部に配したプロピレン製の上部絶縁板、7は極板群の下部に配した下部絶縁板である。8は極板群を収納したケースで、鉄にニッケルメッキを施したものである。

【0012】そして、正極リード4をアルミ製の封口板に、負極リード2をケース8の底部にスポット溶接した後、所定量の非水電解液をケース8内の極板群に注入し、ガスケット9を介してケース8の開口部を封口板10により封口して完成電池とする。なお、11は電池の正極端子で、負極端子は電池のケース8がこれを兼ねている。

【0013】電解液としてはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートを体積比1:3で混合した有機溶媒に支持電解質として六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解した非水電解液を用いる。

【0014】(実験1) 上記のように作製した円筒形の非水電解液二次電池を評価電池とした。試験条件は、充電電流130mA、充電終止電圧4.3V、放電電流130mA、放電終止電圧3V、環境温度25°Cとして充放電を4回繰り返した。交流インピーダンス測定装置を用いて、測定周波数を0.1Hzとしたときのインピーダンスの実数値を測定した。以下、この方法による測定値をインピーダンス測定値とする。次に、下記の条件(比較例1～3、実施例1～4)で充放電深度を調整し、環境温度60°Cで30日間保存した後、充放電を行い、電池のインピーダンスを測定した。

【比較例1】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_{x+0.1}Mn₂O₄:x=0.9となるように調整後(本実験におけるSOC0%)保存する。

【比較例2】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_{x+0.1}Mn₂O₄:x=0.85となるように調整後(本実験におけるSOC5%)保存する。

【比較例3】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_{x+0.1}Mn₂O₄:x=0.75となるように調整後(本実験におけるSOC20%)保存する。

【実施例1】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_{x+0.1}Mn₂O₄:x=0.6となるように調整後(本実験におけるSOC40%)保存する。

【実施例2】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_{x+0.1}Mn₂O₄:x=0.45となるように調整後(本実験におけるSOC60%)保存する。

【実施例3】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_{x+0.1}Mn₂O₄:x=0.3となるように調整後(本実験におけるSOC80%)保存する。

【実施例4】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_{x+0.1}Mn₂O₄:x=0.15となるように調整後(本実験におけるSOC100%)保存する。

【0015】(実験2) 正極活物質をLi_{1.1}Mn_{1.9}Cr_{0.1}O₄に変える以外は、すべて実験1と同様に電池を作製した。次の条件の(比較例4～6、実施例5～8)で充放電深度を調整し、環境温度60°Cで30日間保存した後、充放電を行い、電池のインピーダンスを測定した。

【比較例4】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_xMn_{1.9}Cr_{0.1}O₄:x=0.9となるように調整後(本実験におけるSOC0%)保存する。

【比較例5】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_xMn_{1.9}Cr_{0.1}O₄:x=0.85となるように調整後(本実験におけるSOC5%)保存する。

【比較例6】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_xMn_{1.9}Cr_{0.1}O₄:x=0.75となるように調整後(本実験におけるSOC20%)保存する。

【実施例5】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_xMn_{1.9}Cr_{0.1}O₄:x=0.6となるように調整後(本実験におけるSOC40%)保存する。

【実施例6】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_xMn_{1.9}Cr_{0.1}O₄:x=0.45となるように調整後(本実験におけるSOC60%)保存する。

【実施例7】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_xMn_{1.9}Cr_{0.1}O₄:x=0.3となるように調整後(本実験におけるSOC80%)保存する。

【実施例8】リチウムマンガン複合酸化物、一般式Li_xMn_{1.9}Cr_{0.1}O₄:x=0.15となるように調整後(本実験におけるSOC100%)保存する。

【0016】以上の実験1の実施例1～4、比較例1～3及び実験2の実施例5～8、比較例4～6の非水電解液二次電池について、上記測定条件で測定したインピー

ダンスを、保存する前のインピーダンスを100として比較した変化率（以下、インピーダンス上昇率と記す）に換算した。

【0017】実験1、実験2のインピーダンス上昇率と上記リチウムマンガン複合酸化物の一般式中のx値（以下x値）との関係を図2に示す。

【0018】図2から分かるように、x値の範囲において、 $0 \leq x \leq 0.6$ （実施例1～8）は、 $x > 0.6$ （比較例1～6）と比較して高温環境下における保存後のインピーダンス上昇率が低いことが分かる。 $x > 0.6$ の範囲においてインピーダンス上昇率が高いのは、リチウムマンガン複合化合物が上記範囲で不安定であり、高温保存による結晶構造の崩れが原因と推定される。

【0019】このようにリチウムマンガン複合酸化物を正極とする非水電解液二次電池において、一般式 $L_i^{x+a} M_{n2-a-y} M_y O_4$ のxの範囲が、 $x > 0.6$ で保存されることがないように非水電解液二次電池を制御することで、インピーダンスの上昇を防止することができる。

【0020】なお、実験1ではリチウムマンガン複合酸化物の一般式 $L_i^{x+a} M_{n2-a-y} M_y O_4$ において、 $a = 0.1$ 、 $y = 0$ の例を示したが、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ においては同様の効果が得られる。また、実験2では一般式中のMの代表例としてクロム(Cr)を選択したが、例えばナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、コバルト(Co)、鉄(Fe)のような金属元素または遷移金属元素から選ばれた一種又は二種混合の元素でも同様な効果が得られる。

【0021】なお、x値と電池容量に対するSOCまたは電池電圧との関係は、電池材料や設計及び充放電方法で決定される。実施例1～8及び比較例1～6に用いた非水電解液二次電池では負極に人造黒鉛を用いているた

め、電池作製後数サイクルにわたって負極に不可逆容量が存在する。このため、非水電解液二次電池のSOC %に相当する一般式 $L_i^{x+a} M_{n2-a-y} M_y O_4$ のx値は、1から不可逆容量相当の換算 L_i 量の差を計算した0.9となる。また、SOC 100%に相当するx値は、0.9から充電容量相当の換算 L_i の差を計算した0.15となる。SOC 0～100%間はx値とSOCが比例関係にある。これらの値は実験より各SOCに対して正極電極を取り出し、化学分析をすることでより正確に確認することができる。以上より、電池設計及び充放電条件の非水電解液二次電池に対して、上記x値と対応するSOCを見いだし、これを所定値に制御することでx値を $0 < x \leq 0.6$ の範囲に制御することができる。なおSOCの制御方法は電圧検知や非水電解液二次電池に入出する電流容量の計算値管理等の従来方法を用いることができる。

【0022】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池の充放電制御方法によれば、以上のように保存特性が優れ、充放電サイクル特性も向上するため、長期信頼性を有することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

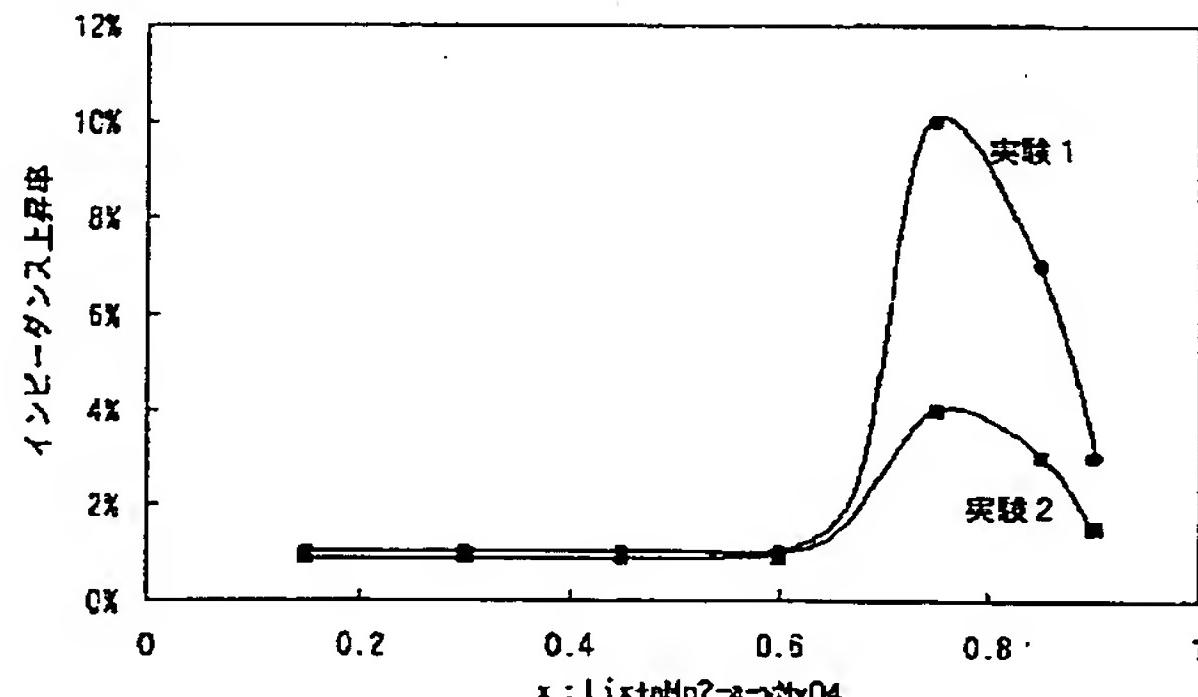
【図1】本発明の一実施形態における非水電解液二次電池の縦断面図である。

【図2】同一実施形態における非水電解液二次電池の60°C 20日保存時のSOCとインピーダンス維持率の関係の説明図である。

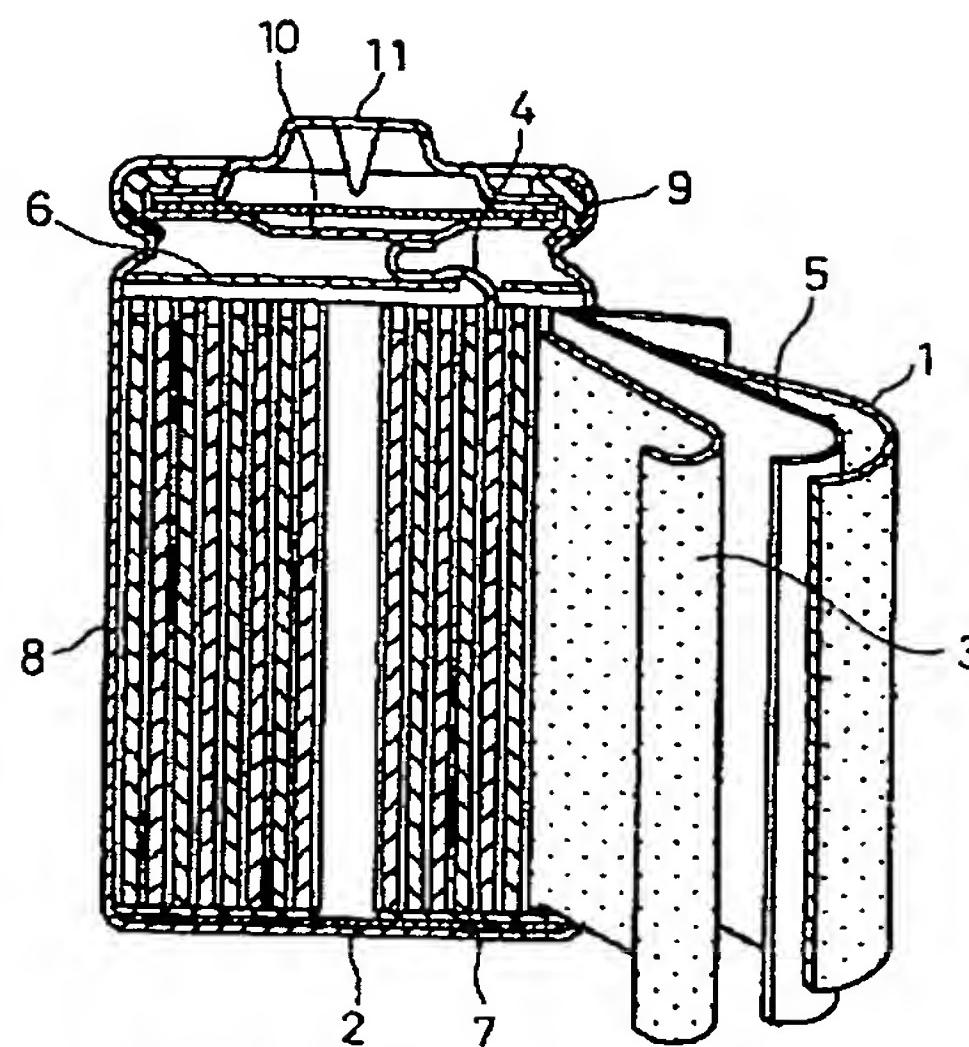
【符号の説明】

- 1 負極
- 3 正極
- 5 セパレータ
- 8 ケース

【図2】



【図 1】



1 … 負極
 3 … 正極
 5 … セパレータ
 8 … ケース

フロントページの続き

(72)発明者 畑中 剛	F ターム(参考)	5H029 AJ04 AK03 AL06 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ16 HJ02 5H030 AA10 AS20 BB01 BB21 5H050 AA05 AA09 BA16 BA17 CA09 CB07 CB12 GA18 HA02
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工 業株式会社内		
(72)発明者 齊藤 貴也	30	
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工 業株式会社内		

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

2002-075462

(11)Publication number :

15.03.2002

(43)Date of publication of application :

(51)Int.CI.

H01M 10/44

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-266410 (71)Applicant : MATSUSHITA BATTERY

INDUSTRIAL CO LTD

(22)Date of filing :

04.09.2000

(72)Inventor :

FURUYUI YASUTAKA

OZAKI YOSHIYUKI

HATANAKA TAKESHI

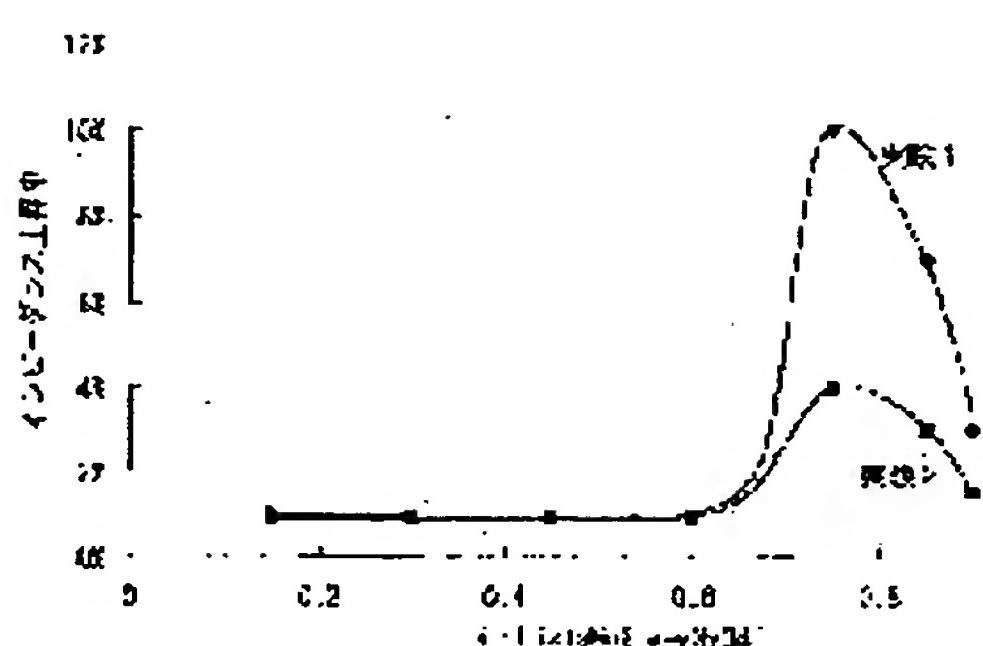
SAITO TAKAYA

(54) CHARGE-DISCHARGE CONTROL METHOD OF NONAQUEOUS SECONDARY
CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a charge-discharge control method enabling a nonaqueous secondary cell to improve cycle property and preservation property.

SOLUTION: For the charge-discharge control method of the nonaqueous secondary cell, comprising a positive pole using lithium-manganese double oxide expressed by the general formula: $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{2-a-y}\text{MyO}_4$ (M represents one or more kinds of elements chosen from metal elements excluding manganese, or transition metal elements, $0 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq y \leq y \leq 0.5$) as an activator, and a negative pole using lithium, lithium alloy, or carbon material



reversibly occluding and releasing lithium as an activator, the charge-discharge control is carried out so that the range of x in the general formula: $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{MyO}_4$, using the coefficient x ($0 \leq x \leq 1$) determined by adding or removing Li, becomes $0 < x \leq 0.6$.